

## ⑯ 公開特許公報 (A)

昭57-192429

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 G 59/68  
65/04

識別記号

府内整理番号  
6958-4 J  
6516-4 J

⑯ 公開 昭和57年(1982)11月26日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 17 頁)

⑯ エポキシド樹脂、芳香族スルホキソニウム塩、及び有機酸化剤からなる熱重合性組成物並びにその重合方法

⑯ 特 願 昭57-75938

⑯ 出 願 昭57(1982)5月6日

優先権主張 ⑯ 1981年5月6日 ⑯ イギリス  
(G B) ⑯ 8113774

⑯ 発明者 エドワード・アービング

イギリス国ケンブリッジ・シーピー5オーエーエヌ・バールウエル・スワツフハム・ロード41

⑯ 出願人 チバーガイギー・アクチエンゲゼルシャフト

スイス国バーゼル市クリベック  
ストラーセ141

⑯ 代理 人 弁理士 尊優美 外1名

## 明細書

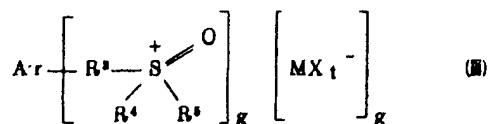
## 1. 発明の名称

エポキシド樹脂、芳香族スルホキソニウム塩、及び有機酸化剤からなる熱重合性組成物並びにその重合方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) (a) 炭素原子に直接結合した2,3-エポキシプロピル基少なくとも1つを含む化合物および

(b) (i) 次式⑯:



(式中、

Arは炭素原子数4ないし25のg価芳香族基を表わし、

R<sup>3</sup>は式: -COCH<sub>3</sub>-、-NHCOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-、または-CONHCOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-で表わされる基を表わし、R<sup>4</sup>は炭素原子数1ないし18のアルキル

基、炭素原子数2ないし6のアルケニル基、炭素原子数3ないし8のシクロアルキル基、炭素原子数4ないし10のシクロアルキルアルキル基、炭素原子数4ないし25のアリール基、または炭素原子数5ないし16のアルアルキル基を表わし、

R<sup>5</sup>は炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数2ないし6のアルケニル基、炭素原子数3ないし8のシクロアルキル基、炭素原子数4ないし10のシクロアルキルアルキル基、炭素原子数4ないし25のアリール基、炭素原子数5ないし16のアルアルキル基、または炭素原子数2ないし8のジアルキルアミノ基を表わすが、ただしR<sup>5</sup>が炭素原子数1ないし18のアルキル基を表わすときはR<sup>5</sup>は、炭素原子数4ないし8のアリールアミノ基を表わし、

Mは金属原子またはメタロイド原子を表わし、

tは4または6であってMの原子価よ

り 1 だけ大きい数を表わし、

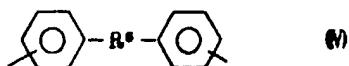
X はハロゲン原子を表わすが、ただし M がアンチモンを表わし、1 が 6 の数を表わし、残りの 5 つの X が各々フッ素原子を表わすときには、1 つの X はヒドロキソ基を表わしてもよく、そして

g は 1 または 2 の数を表わす。)

で表わされる芳香族スルホキソニウム塩と、  
(II) キノン類、過酸化物、及び芳香族ヨードソ化合物から選択される有機酸化剤  
との混合物の熱重合化量  
からなる熱重合性組成物。

(2) 式Ⅲにおいて Ar が炭素原子数 6 ないし 18 の同素環式アリールまたはアリーレン基を表わす特許請求の範囲第 1 項記載の組成物。

(3) 式Ⅲにおいて、Ar がフェニル基、ナフチル基、フェニレン基、ナフチレン基または式Ⅳ：



フッ素原子、もしくは臭素原子 1 もしくは 2 個によって置換されたフェニル基もしくはナフチル基を表わす特許請求の範囲第 1 項、第 2 項、または第 3 項のいずれか 1 項記載の組成物。

(5) 式Ⅲにおいて R<sup>4</sup> 及び R<sup>5</sup> の各々が、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表わす特許請求の範囲第 4 項記載の組成物。

(6) 式Ⅲにおいて MX<sub>4</sub><sup>-</sup> がテトラフルオロボレート、ヘキサクロロビスマテート、ヒドロキソベンタフルオロアンチモネート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアンチモネート、またはヘキサフルオロアルセネートを表わす特許請求の範囲第 1 項、第 2 項、または第 3 項のいずれか 1 項記載の組成物。

(7) (II) の成分が以下の化合物群：

ジメチルフェナシルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート、

ジメチルフェナシルスルホキソニウム ヘキサフルオロアンチモネート、

(式中、R<sup>6</sup> は炭素-炭素結合、エーテル酸素原子、硫黄原子または次式：-CH<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、または-SO<sub>2</sub>-で表わされる基を表わす。)

で表わされる基を表わす（但し、上記フェニル基、ナフチル基、フェニレン基、ナフチレン基または式Ⅳで表わされる基は、その単数もしくは複数の環が、各々炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基 1 もしくは 2 個、各々炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ基 1 もしくは 2 個、ニトロ基 1 もしくは 2 個で置換されていて良く、あるいはまた、塩素原子、臭素原子もしくはフッ素原子 1 もしくは 2 個で置換されていててもよい。）特許請求の範囲第 2 項記載の組成物。

(4) 式Ⅲにおいて R<sup>4</sup> 及び R<sup>5</sup> の各々が、炭素原子数多くて 12 のアルキル基、フェニルもしくはナフチル基、または単数もしくは複数の環が、各々炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基 1 もしくは 2 個、各々炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ基 1 もしくは 2 個、もしくはフ

ジフェニルフェナシルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート、

1,4-ビス(1-オキソ-2-(ジメチルスルホキソニウム)エチル)ベンゼン ジヘキサフルオロアルセネート、  
1,4-ビス(1-オキソ-2-(ジメチルスルホキソニウム)エチル)ベンゼン ジヘキサフルオロアンチモネート、  
アセトアニリノジメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート、

アセトアニリノジメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロアルセネート、

ジメチルアセトアニリノジメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート、

ベンゾイルカルバモイルジメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート、

ジメチクロロアセトアニリノジメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロアルセネート、

アセトアニリノジメチルスルホキソニウム テトラフルオロボレート、

ジクロロアセトアニリノジメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート、

及び

2,4-ビス(ジメチルスルホキソニウムメチルカルバモイル)トルエンジヘキサフルオロホスフェートから選択される芳香族スルホキソニウム塩である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(8) (a) が2価フェノールのジグリシジルエーテルまたは2価アルコールのジグリシジルエーテルである特許請求の範囲第1項、第2項、または第3項のいずれか1項記載の組成物。

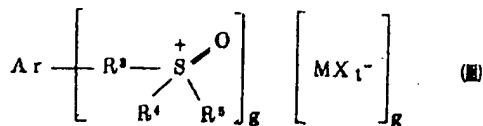
(9) 有機酸化剤(I)が、クロルアニル、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン、テトラクロロ-0-ベンゾキノン、またはテトラシアノキノジメタンである特許請求の範囲第1項、第2項、または第3項のいずれか1項記載の組成物。

(10) 有機酸化剤(I)が、ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、クミルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、シクロヘキサンペルオキシド、エチルメチ

または第3項のいずれか1項記載の組成物。

(11) (a) 酸素原子に直接結合した2,0-エボキシプロピル基少なくとも1つを含む化合物および

(b) (I)次式Ⅲ:



(式中、

Arは炭素原子数4ないし25のg価芳香族基を表わし、

 $\text{R}^3$ は式:-COCH<sub>2</sub>-、-NHCOCH<sub>2</sub>-、または-CONHCOCH<sub>2</sub>-で表わされる基を表わし、 $\text{R}^4$ は炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数2ないし6のアルケニル基、炭素原子数3ないし8のシクロアルキル基、炭素原子数4ないし10のシクロアルキルアルキル基、炭素原子数4ないし25のアリール基、または炭素原子数2ないし8のジアルキルアミノ基を表わすが、ただし $\text{R}^4$ が炭素原子数1ないし18のアルキル基を表わすときは $\text{R}^3$ は、炭素原子数4ないし8のアリールアミノ基を表わし、

のアルアルキル基を表わし、

 $\text{R}^5$ は炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数2ないし6のアルケニル基、炭素原子数3ないし8のシクロアルキル基、炭素原子数4ないし10のシクロアルキルアルキル基、炭素原子数4ないし25のアリール基、炭素原子数5ないし16のアルアルキル基、または炭素原子数2ないし8のジアルキルアミノ基を表わすが、ただし $\text{R}^5$ が炭素原子数1ないし18のアルキル基を表わすときは $\text{R}^5$ は、炭素原子数4ないし8のアリールアミノ基を表わし、

Mは金属原子またはメタロイド原子を表わし、

1は4,5または6であってMの原子価より1だけ大きい数を表わし、

Xはハロゲン原子を表わすが、ただしMがアンチモンを表わし1が6の数を表わし、残りの5つのXが各々フッ素原子を表わすときには、1つのXはヒドロキソ基を表わ

してもよく、そして

gは1または2の数を表わす。)

で表わされる芳香族スルホキソニウム塩と  
⑬ キノン類、過酸化物、及び芳香族ヨードソ化合物から選択される有機酸化剤との混合物の熱重合化量

からなる熱重合性組成物を加熱することからなる、酸素原子に直接結合した2,3-エポキシプロピル基を少なくとも1つ含有する化合物の重合法。

⑭ 热重合性組成物を温度75℃ないし200℃で1ないし50分加熱する特許請求の範囲第14項記載の重合法。

### 3.発明の詳細な説明

本発明は、カチオン重合性エポキシド、芳香族スルホキソニウム塩、及び有機酸化剤からなる熱重合性組成物及び、これら組成物の接着用樹脂、表面塗料、接着剤等としての使用に関する。

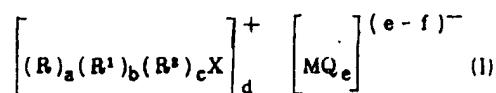
英國特許第1516511号明細書中に、モノ-

タロイド原子、例えばアンチモン、鉄、錫、ビスマス、アルミニウム、ガリウム、インジウム、チタン、ジルコニウム、スカンジウム、バナジウム、クロム、マンガン、ホウ素、銅またはヒ素を表わし、Qはハロゲン基を表わし、aは0, 1, 2または3を表わし、bは0, 1または2を表わし、cは0または1を表わし、(a+b+c)の合計は3またはXの原子価を表わし、dは(e-f)と等しく、fはMの原子価であり、2ないし7の整数を表わし、eはfより大きい8までの整数を表わす。)で表わされる化合物だけである。

また、同明細書中に、そのオニウム塩を、活性化して、ルイス酸触媒を放出させることによって該組成物の重合または硬化が達成できること及びこのような活性化は該組成物を、温度150℃ないし250℃に加熱することによって(さらにまた照射に暴露することによって)達成できることも開示されている。

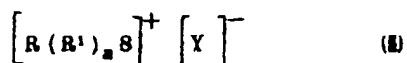
その後の国際出願(WO 80/01723)明細書

1,2-エポキシド、エポキシド樹脂(即ち平均1個以上の1,2-エポキシ基を有する物質)またはこれらの重合性混合物からなる硬化性組成物が、輻射エネルギーに暴露された時ルイス酸触媒の放出によってエポキシド(またはポリエポキシド)を重合もしくは硬化させ得る量存在する酸素、硫黄、セレンもしくはテルルの輻射線感受性芳香族オニウム塩によって重合もしくは硬化し得ることが開示されている。このような塩として明細書中に記載されているのは、次式1:



(式中、Rは1個の芳香族基を表わし、R<sup>1</sup>はアルキル基、シクロアルキル基または置換されたアルキル基を表わし、R<sup>2</sup>は複素環式若しくは縮合環構造を形成する多価脂肪族若しくは芳香族基を表わし、Xは酸素原子、硫黄原子、セレンまたはテルルを表わし、Mは金属原子またはメ

中で、前記英國特許権者は、エポキシド樹脂の上のカチオン重合性有機材料及び、ジアルキルヒドロキシアリールスルホニウム塩と有機酸化剤(有機酸化剤は、有機過酸化物、芳香族ヨードソ化合物およびキノン類等を含むが、その他にアソビス(イソブチロニトリル)のようなアゾービス(アルキルニトリル)も含む)との混合物からなる熱硬化性組成物について記載している。そのジアルキルヒドロキシアリールスルホニウム塩は一般式Ⅱ:



(式中、Rは求核的に結合したヒドロキシ基1ないし3個を有する炭素原子数6ないし20の芳香族基を表わし、各々のR<sup>1</sup>は、同一または異なる炭素原子数1ないし8のアルキル基またはシクロアルキル環もしくは複素環を形成するアルキレン基を表わし、Yは非求核性陽イオンを表わし、及びaは1または2の数を表わすが、

$R^1$ がアルキレン基を表わすときは1の数を表わし、 $R^1$ がアルキル基を表わすときは2の数を表わす。)で表わされる。

式Ⅰで表わされる代表的な塩としては、ジメチル4-ヒドロキシ-3,5-ジメトキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ジメチル 4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモニート、ジメチル 4-ヒドロキシナフト-1-イルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、及び 4-ヒドロキシ-3,5-ジ-第三ブチルフェニルチオフェニウム ヘキサフルオロアルセネートが挙げられている。

同じ出願人による他の国際出願 (WO/80/01695) 明細書中で、カチオン重合性有機材料及び実質的に一般式Ⅰで表わされるジアルキル ヒドロキシアリール スルホニウム塩及び有機アミンまたは遷移金属化合物といった分解促進剤の存在下で用いられる、芳香族ロードソ化合物、ナノン類、及び有機過酸化物から選択された有機

酸化剤からなる硬化剤からなる硬化性組成物が記載されている。その硬化性組成物は、揮発性有機溶剤と共に用いると、発熱性の硬化の結果、軟質または硬質の有機樹脂発泡体を与えると記載されている。

本出願人による未公開の実験で、芳香族スルホキソニウム塩は、2,5-エポキシプロピル基を含むエポキシ化合物と長時間加熱しても効果がないことがわかつている。例えば、ジメチルフェナシルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート2重量部及び最も一般的に用いられる市販のエポキシド樹脂 (2,2-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)プロパン) 150重量部からなる組成物は、150°Cで30時間の加熱でもゲル化しなかった。芳香族スルホキソニウム塩としてアセトアニリノジメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート、p-メチル-アセトアニリノジメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェートまたは、p-クロロアセトアニリノジメチルスルホキソニ

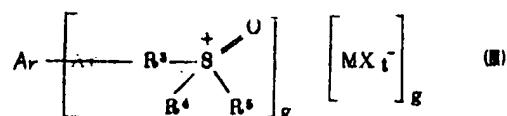
ウム ヘキサフルオロホスフェートを、各々、4.5重量部、5重量部及び4重量部を用いた別の実験において:エポキシド樹脂は、120°Cで30時間後、150°Cで30時間後、及び150°Cで40時間後においてもゲル化しなかった。しかしながら、本発明者にはある種の酸化剤の存在下でこのような組成物がすみやかに硬化することを見出した。

前記従来技術において、芳香族スルホニウム塩がエポキシド樹脂に対して加熱硬化または加熱重合作用を有するとは記載されているが、他方、スルホキソニウム塩についてはエポキシド樹脂とともに長時間加熱しても如何なる作用も示さないと思われたことから考へれば、これらスルホキソニウム塩がある種の有機酸化剤の存在条件下でエポキシド樹脂を急速に加熱重合および硬化させたことは予想外のことである。

したがって、本発明は、

(a) 酸素原子に直接結合した2,5-エポキシプロピル基を少なくとも1つ含む化合物および

(b) (I)式Ⅰ:



(式中

$\text{Ar}$ は炭素原子数4ないし25のg価芳香族基を表わし、

$\text{R}^3$ は式:  $-\text{COCH}_3-$ ,  $-\text{NHCOCH}_3-$ , または  $-\text{CONHCOCH}_3-$  の基を表わし、

$\text{R}^4$ は炭素原子数1ないし18、好ましくは炭素原子数1ないし12のアルキル基、炭素原子数2ないし6のアルケニル基、炭素原子数3ないし8のシクロアルキル基、炭素原子数4ないし10のシクロアルキルアルキル基、炭素原子数4ないし25のアリール基、または炭素原子数5ないし16のアルアルキル基を表わし、

$\text{R}^5$ は  $\text{R}^4$ と同じ意味を表わすか、あるいは炭素原子数2ないし8のジアルキルアミノ基、または  $\text{R}^4$ が前述のアルキル基を表わす

ときには炭素原子数4ないし8のアリールアミノ基を表わし、  
Mは金属原子またはメタロイド原子を表わし、

1は4.5または6であってMの原子価より1だけ大きい数を表わし、

Xはハロゲン原子、好ましくはフッ素原子または塩素原子を表わすが、ただし、Mがアンチモンを表わし1が6の数を表わし、残りの5つのXが各々フッ素原子を表わすときには、1つのXはヒドロキソ基を表わしてもよく、そして

gは1または2の数を表わす。)

で表わされる芳香族スルホキソニウム塩と(I) キノン類、過酸化物、及び芳香族ヨードソ化合物から選択される有機酸化剤との混合物の熱重合量からなる熱重合性組成物を提供するものである。

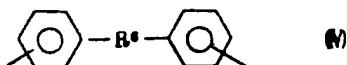
別の観点によれば、本発明は前記本発明の熱重合性組成物を加熱することからなる、酸素原

子に直接結合した2,3-エポキシ-プロピル基を少なくとも1つ含む化合物の重合法も提供する。

式Ⅳにおいて、Arは同素環式もしくは複素環式アリール基またはアリーレン基を表わしてよく、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は同素環式もしくは複素環式アリール基またはアルアルキル基を表わしてよく、あるいはR<sup>6</sup>は、上記意味の代りに同素環式または複素環式アリールアミノ基を表わしてよく、ここで、「複素環式アリール基」、「複素環式アリーレン基」、及び「複素環式アルアルキル基」とは、芳香族化合物の環の少なくとも1つの-CH<sub>2</sub>-または-CH=が炭素原子と異なる原子、通常は窒素原子、酸素原子または硫黄原子で置き換えられている芳香族基を意味する。複素環式アリール基の例としては、2-フリル基及び2-ピリジル基があげられ、複素環式アリーレン基の例としては、フラン-2,4-ジイル及びピリジン-2,6-ジイル基があげられる。複素環式アルアルキル基の例としては、2-フリルメチル基及び

2-ピサジルメチル基があげられ、及び複素環式アルアルキレン基の例としては、フラン-2,4-ジメチレン及びピリジン-2,6-ジメチレン基があげられる。

好ましくはArは炭素原子数6ないし18の複素環式アリールまたはアリーレン基を表わし、例えば、アントリレン、フェナントリレン、またはフルオレニレン基；さらに詳しくは单環式または二環式、特に、フェニル基、ナフチル基フェニレン基、もしくはナフチレン基、もしくは式Ⅴ：



(式中R<sup>6</sup>は、炭素-炭素結合、エーテル酸素原子、硫黄原子、または、次式: -CH<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、または-BO<sub>3</sub>-で表わされる基を表わす。)で表わされる基を表わすが但し、上記フェニル基、ナフチル基、フェニレン基、ナフチレン基または式Ⅴで表わされる基は、その单数もしくは複数の環が、各々炭素原子数1ないし4のア

ルキル基1もしくは2個、各々炭素原子数1ないし4のアルコキシ基1もしくは2個、ニトロ基1もしくは2個で置換されていて良く、あるいはまた、塩素原子、臭素原子もしくはフッ素原子1もしくは2個で置換されていてもよい。適する置換基の具体例として、Arはフェニル基、p-クロロフェニル基、m-ジクロロフェニル基、o-トリル基、p-メトキシフェニル基、2,4-トルイレン基、2,6-トルイレン基、o-、m-、及びp-フェニレン基、及びメチレンビス-(p-フェニレン基)があげられる。

R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は、好ましくは各々、单数もしくは複数の環が、各々炭素原子数1ないし4のアルキル基1もしくは2個、各々炭素原子数1ないし4のアルコキシ基1もしくは2個、またはフッ素原子、塩素原子、もしくは臭素原子1もしくは2個によって置換されうるフェニル基またはナフチル基を表わす。より好ましくは、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は各々炭素原子数1ないし4のアルキル

基を表わし、最も好ましくは各々メチル基を表わす。

又は、好ましくは偏素原子もしくはビスマス原子を表わし、及び特にアンチモン原子、ヒ素原子、もしくは銅原子を表わす。したがって、单数または複数の陰イオン  $MX_3^-$  は、例えば、ヘキサクロロビスマテートもしくはテトラフルオロボレートを表わし得るが、最も好ましくはヒドロキソベンツフルオロアンチモニート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアンチモニート、もしくはヘキサフルオロアルセネットを表わす。

適するスルホキソニウム塩の具体例としては次のものが挙げられる：

ジメチルフェナシルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート及び相当するヘキサフルオロアンチモニート、

ジフェニルフェナシルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート、

2,4-ビス(1-オキソ-2-(ジメチルス

ルホキソニウム)エチル)ベンゼンジヘキサフルオロアルセネット及び相当するジヘキサフルオロアンチモニート、

アセトアニリノジメチルスルホキソニウムヘキサフルオロホスフェート及び相当するヘキサフルオロアルセネット、

2,4-ジクロロアセトアニリノジメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロアルセネット、

アセトアニリノジメチルスルホキソニウムテトラフルオロボレート、

9-メチルアセトアニリノジメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート、

ベンゾイルカルバモイルジメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート、

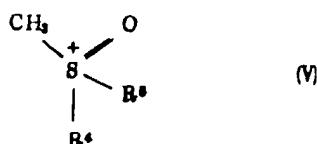
9-クロロアセトアニリノジメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート、

及び

2,4-ビス(ジメチルスルホキソニウムメチルカルバモイル)トルエンジヘキサフルオロホスフェート。

式Ⅴで表わされるスルホキソニウム塩は、以下の方法で製造されうる。

1. 式Ⅴにおいて、 $B^{\oplus}$ が $-COCH_3$ を表わし、 $Ar$ がアリール基を表わし、及び $g$ が1の数を表わすスルホキソニウム塩を製造するには、ベンゾイルクロライドまたは9-トルオイルクロライドのようなアロイルクロライド、 $ArCOCl$ 、を式Ⅴ：



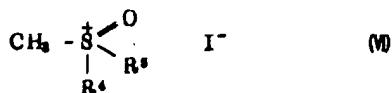
で表わされるスルホキソニウム イリドと反応させ、続いて式： $HMX_3^-$  で表わされる陰で中和する(米国特許第 5442901 号明細書参照)。酸無水物、 $ArCO-O-COAr$ 、もまたアシル化剤として用い得る。例えば、ジメチルスルホキソニウム メチリド $2$ モルと、ベンゾイルクロライド $1$ モルを反応させると、ジメチルスルホキソニウムフェナシル イリド

を生じ、これをヘキサフルオロ磷酸またはテトラフルオロ硼酸で中和すると、各々ヘキサフルオロホスフェート( $X$ 、 $MX_3^- = PF_6^-$ )またはテトラフルオロボレート( $X$ 、 $MX_3^- = BF_4^-$ )が得られる。別の方法として、ヘキサフルオロホスフェート及びヘキサフルオロアルセネットのような類似塩( $X$ 、 $MX_3^- = PF_6^-$  または  $AsF_6^-$ )は、クロライドによる酸分解によっても得られる場合がある。

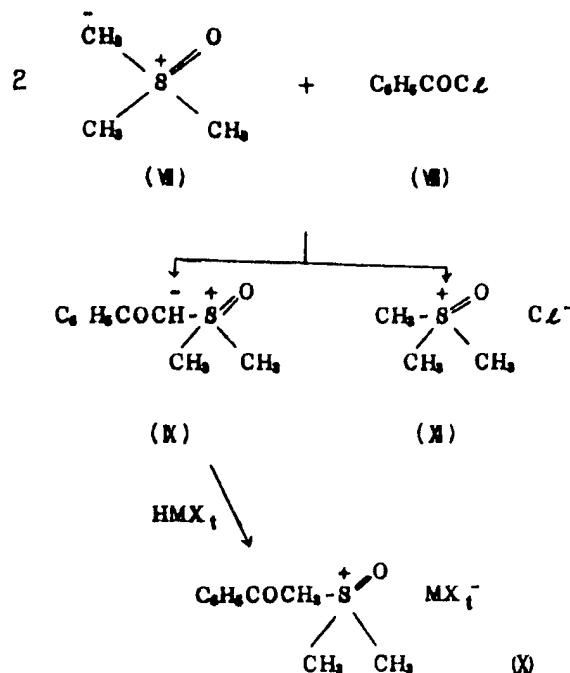
イリドとともに、スルホキソニウム塩が副生成物として形成される；例えば、イリドの生成時に、トリメチルスルホキソニウム クロライド $1$ モルが副生成物として得られる。この例のように副生成物が芳香族基を含んでいないときは、熱重合化剤としての効果はない。一般に、この副生成物が存在しても支障がないがもし望むなら、目的生成物のアルアシルスルホキソニウム塩を例えばアセトン中へ抽出することにより副生成物と分離することもできる。

式Ⅴで表わされるオキソスルホニウム イリ

ドは、式 VI :



で表わされるスルホキソニウム イオノダイドを水素化ナトリウムのような強塩基で処理することによって得られる。(イー・ジェイ・コーレイ (E. J. Corey) 及びエム・チャイコフスキー (M. Chaykovsky), 「ジャーナル オブ ティ アメリカン ケミカル ソサイアティ (J. Amer. Chem. Soc.),」 1962, 84, 867)。



ジメチルスルホキソニウム メチリド (VIII) 2 モルと無水安息香酸を反応させると、ジメチルスルホキソニウムフェナシル イリド (V) 及びトリメチルスルホキソニウム ベンゾエートの

混合物を生じ：そのイリドはベンゾエートから分離し、同様に塩化水素で中和することによってクロライドに変換し得る。

2 式 Vにおいて、R<sup>4</sup>が-COCH<sub>3</sub>-を表わし、及びgが2の数を表わすビス-スルホキソニウム塩を製造するには、式 Vで表わされるスルホキソニウム イリド及び式：C<sub>6</sub>COAr<sub>2</sub>COClで表わされるアロイレン ジクロライドから類似の方法で得ることができる。

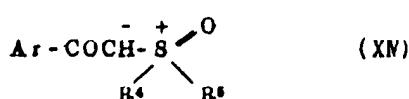
3 式 VにおいてR<sup>4</sup>が-COCH<sub>3</sub>-を表わし、及びgが1もしくは2で表わされるモノスルホキソニウム塩またはビス-スルホキソニウム塩を製造するには、式 XV: ArCOCH<sub>3</sub> (XII)

で表わされる $\alpha$ -ジアゾアセトフェノンもしくは式 XII:

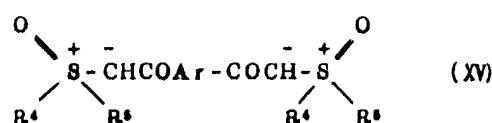


で表わされるビス( $\alpha$ -ジアゾ)化合物を、エム・タケベヤシ (M. Takebayashi) 等。(「ケミストリイ レターズ (Chemistry Letters)」、1973, 809-12) に記載されているように、ア

セチルアセトン銅の存在下で式：R<sup>4</sup>R<sup>5</sup>SO で表わされるスルホキシド 1 または 2 モルと反応させることにより式 XV:



で表わされるイリドまたは式 XV:

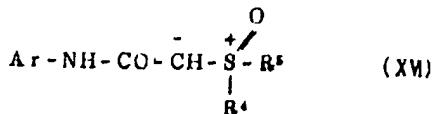


で表わされるビス-イリドを得、これを式：HMX<sub>1</sub> で表わされる酸で処理する。

式 VにおいてR<sup>4</sup>がカルバモイル基を含む基を表わすスルホキソニウム塩は以下の方法で製造され得る。

4 R<sup>4</sup>が-NHCOCH<sub>3</sub>-を表わすスルホキソニウム塩は、式：ArNCO で表わされる芳香族イソシアネートと、式 Vで表わされるオキソスルホ

ニウム イリドとの反応で式 XV :



で表わされるカルバモイル イリドを得、これを式 :  $\text{HMX}_t$  で表わされる酸で中和することによって得ることができる。オキソスルホニウムイリドとアリール及びアルアルキル イソシアネートとの反応は、ハーネケニッヒ (H. König) 及びハーメツガ (H. Metzger, ( 「ケミッシュ ベリヒテ (Chem. Ber.) 」, 1965, 98, 3735-3747) に記載されている。

5.  $\text{R}^3$  が  $-\text{CONHCOCH}_3$  で表わされる前記の化合物の類似物は、式 :  $\text{ArCONCO}$  で表わされるアルアシル イソシアネートより類似の方法で製造しうる。アシル イソシアネートとジメチルスルホキソニウム メチリドの反応は、オツゲ (O. Tsuge) 等。 ( 「テトラヘドロン (Tetrahedron)」, 1978, 29, 1983-1990)

成分 (4) は例えば、一価アルコールまたはフェノールのグリシジルエーテル例えば、ヨーブチル グリシジル エーテルまたはフェニル グリシジル エーテルのような 2-エポキシプロピル基一個を有するモノ-1,2-エポキシドであるが、グリシジル アクリレートまたはグリシジル メタクリレートのようなグリシジルエステルであってもよい。好ましくは、单数または複数の酸素原子に直接結合している 2,3-エポキシプロピル基を、平均分子あたり 1 つ以上含んでいるエポキシド樹脂である。

このような樹脂としては例えば分子当たり 2 個若しくはそれ以上のカルボン酸基を有する化合物と、エピクロロヒドリン、グリセロールジクロロヒドリンまたは  $\beta$ -メチルエピクロロヒドリンとアルカリの存在下で反応させることによって得られるポリグリシジル及びポリ (  $\beta$ -メチルグリシジル ) エステルが挙げられる。このようなポリグリシジルエステルは、例えばコヘク酸、グルタル酸、アジピン酸、ビメリン酸、

特開昭57-192429(9)

に記載されている。

ここで、式 :  $\text{HMX}_t$  で表わされる酸のあるものが入手不可能または扱いが難しいときは、ヘキサフルオロホスフェート及びヘキサフルオロアンチモニートのような塩を相当するクロライドもしくは他の適する塩の複分解によって製造してもよい。例えば、ジフェニルフェナシルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェートは、ジフェニルフェナシルスルホキソニウム クロライド水溶液に、ヘキサフルオロ磷酸カリウム水溶液を加えて生じる沈殿によって得られる。ヘキサフルオロアンチモニートは、固体のヘキサフルオロアンチモニ酸ナトリウムまたはヘキサフルオロアンチモニ酸カリウムをスルホキソニウム クロライド水溶液に加えることによって製造できる: もしも最初にヘキサフルオロアンチモニ酸ナトリウムまたはカリウムを水に溶かすと、加水分解によって、分離される生成物は、ヒドロキソベンタフルオロアンチモニートである。

スペラン酸、アセライン酸、セバシン酸または二量化若しくは三量化リノール酸のような脂肪族ポリカルボン酸から; テトラヒドロフタル酸、4-メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸及び4-メチルヘキサヒドロフタル酸のような脂環式ポリカルボン酸から; 及びフタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸のような芳香族ポリカルボン酸から誘導することができる。他の適当なポリグリシジルエステルは、ビニル酸のグリシジルエステル特にグリシジルアクリレート及びグリシジルメタクリレートの重合によって得られる。

更に例えば分子当たり少なくとも 2 個の遊離のアルコール性ヒドロキシル基及び/またはフェノール性ヒドロキシル基を有する化合物を適当なエピクロロヒドリンとアルカリ性の条件下或いは酸性触媒の存在下で反応させ、その後アルカリで処理することにより得られるポリグリシジル及びポリ (  $\beta$ -メチルグリシジル ) エーテルが挙げられる。これらエーテルはエチレング

リコール、ジエチレングリコール及び高級ポリ(オキシエチレン)グリコール、プロパン-1-2-ジオール及びポリ(オキシプロピレン)グリコール、プロパン-1,3-ジオール、ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール、ベンタシ-1,5-ジオール、ヘキサン-2,4,6-トリオール、グリセロール、1,1,1-トリメチロールプロパン、ベンタエリトリット、ソルビトール及びポリ(エピクロロヒドリン)のような非環式アルコールから;レゾルシトル、キニトル、ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン及び1,1-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキシ-1-エンのような脂環式アルコールから;及びN,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アニリン及びD,D'-ビス(2-ヒドロキシエチルアミノ)ジフェニルメタンのような芳香族環を有するアルコールから製造することができる。またはこれらはレゾルシトル及びハイドロキノンのような單環フェノ-

ルから及びビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン(或いはビスフェノールFとして知られている)、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(或いはビスフェノールAとして知られている)、2,2-ビス(3,5-ジプロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン及びホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、クロラール及びフルフルアルデヒドのようなアルデヒドとフェノール自体若しくは環が塩素原子または各々炭素原子数9までを含有するアルキル基によって置換されたフェノール(例えば4-クロロフェノール、2-メチルフェノール及び4-第三ブチルフェノール)とから形成されたノボラックのような多環フェノールから製造することができる。

異なる種類の酸素原子に結合した2,3-エポキシプロピル基を有するエポキシド樹脂として

は、例えばグリシジル2-(グリシジルオキシ)ベンゾエート及びフェノールフタleinのジグリシジル誘導体を使用することができる。

所望によっては、エポキシド樹脂の混合物を使用することができる。

本発明に使用するのに特に好ましいエポキシド樹脂は、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン及びビス(4-ヒドロキシフェニル)メタンのような二価フェノールの及びブタシ-1,4-ジオールのような二価アルコールの前駆されていてもよいジグリシジルエーテルである。

所望によってはエポキシド樹脂は、多価アルコール即ち分子当たり少くとも2個のアルコール性好ましくは第一ヒドロキシル基を有する化合物と一緒に硬化させてよい。好ましくは多価アルコールは、エポキシド樹脂の1/2-エポキシド当たり0.5ないし1.5特に0.75ないし1.25のアルコール性ヒドロキシル基を供給するのに十分な量存在させる。多価アルコールは好ましく

は炭素原子と水素原子のみからなるアルコール性ヒドロキシル基に加えて、場合によつてはエーテル酸素原子、アセタールまたはカルボニル基として存在する酸素原子及びハロゲン原子を含有する。多価アルコールが分子量少くとも100そして特に1000以上であるのが更に好ましい。適当な多価アルコールとしては例えばポリ(オキシエチレン)グリコール、ポリ(オキシプロピレン)グリコール、ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール、ポリエピクロロヒドリン、エチレンオキシド、プロピレンオキシドまたはテトラヒドロフランのグリセロール若しくは1,1,1-トリメチロールプロパンの存在下での重合によって得られるポリ(オキシエチレン)、ポリ(オキシプロピレン)、及びポリ(オキシテトラメチレン)トリオール、ヒドロキシル-未端ポリカブロラクトン、スチレンとアリルアルコールとの共重合体、ポリビニルアルコール、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシル含有ポリビニルアセタール及びセル

ロースの部分エステル例えばセルロースアセートブチラートが挙げられる。

有機酸化剤として使用される適当なキノンとしては、例えばクロルアニル、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン、及びテトラシアノキノジメタンが含まれる。

有機酸化剤として使用される適当な過酸化物としては、例えばベンゾイルペルオキシド、ヨークロロベンゾイルペルオキシド、クミルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、シクロヘキサンペルオキシド、エチルメチルケトンペルオキシド、ジ-イソプロピルペルオキシジカルボネート、ジ-第三ブチルペルフタレート、第三ブチルペルアセテート、及び第三ブチルヒドロペルオキシドが含まれる。過酸化物は促進剤として、例えばジメチルアニリンのような第3級アミン、または遷移金属化合物、特に、コバルト乾燥剤（例えばナフテン酸コバルト）、ステアリン酸コバルト、オクタン酸亜鉛、オク

タン酸鉄、オクタン酸第一スズ、もしくはナフテン酸銅のようなカルボキシレートといっしょに用いてもよい。

有機酸化剤として使用される適当な芳香族ヨードソ化合物としては、例えばヨードベンゼン、ヨードソベンゼンジアセテート、ヨードソベンゼンビス（トリフルオロアセテート）、4-ニトロヨードソベンゼン、及び4-クロロヨードソベンゼンジアセテートが含まれる。

すでに説明したように、組成物中の芳香族スルホキソニウム塩及び有機酸化剤の成分(i)に対する使用量は、成分(ii)を熱重合させうる量に等しい。

その割合はスルホキソニウム塩、有機酸化剤、及び成分(ii)を重合または硬化すべき成分(i)の具体的化合物の性質により異なり、さらに有機酸化剤が過酸化物の時には感る級アミンもしくは遷移金属化合物のような促進剤が存在するか否かにもよる。適当な割合は、熱重合技術に精通しているものによってすぐに決定されうるであ

ろう。通常は、成分(i)100重量部あたり、混合物(ii)1ないし1.5重量部、好ましくは2ないし1.25重量部を用いる。一般に、有機酸化剤1ないし3重量部と芳香族スルホキソニウム塩1部が用いられる。

芳香族スルホキソニウム塩及び有機酸化剤は、それらをいっしょに粉碎することによって、またはスルホキソニウム塩及び酸化剤をアーブチロラクトン（スルホキソニウム塩の溶剤）でベースト状にして成分(ii)と混合することによって容易に成分(i)中に分散させることができる。

その組成物を実質的に完全に重合（または硬化）形に変化させるための加熱温度及び加熱時間は、日常実験によって容易に見出され：典型的には、温度75℃ないし200℃、特に90℃ないし170℃、及び1ないし30分、通常は1ないし12分加熱する。

本発明の新規組成物はさらに、充填剤、強化剤、着色剤、流れ調整剤、難燃剤、及び難型剤のような添加剤を含んでもよい。適当な增量剤、

充填剤、及び強化剤としては、例えばガラス繊維、炭素繊維、パロチーニ(ballotini)、雲母、石英細粉、炭酸カルシウム、セルロース、カオリン、ウォラストナイト(Wollastonite)、大きな比表面積を有するコロイドシリカ、粉末ボリ(ビニルクロライド)、及び粉末ボリオレフィン炭化水素例えばポリエチレン及びポリプロピレンが挙げられる。

本発明の硬化性組成物は、積層用樹脂、ペイント及びラッカー、含浸用及び注型用樹脂、電気工業用の注封用及び絶縁用化合物、及び接着剤として、及びそれらの製品の製造に用いられる。

本発明を次の実施例で詳細に説明する；例中、部及びパーセントは各々重量部及び重量パーセントを表わす。促進効果は、この分野では慣用的な、硬化する前の組成物のゲル化に要する時間の短縮によって示す；ゲル化時間は、テクネ(ケンブリッジ)リミテッド(Techne(Cambridge) Limited)(英國、ケンブリッジ、ダクスフォード)の「テクネ(Techne)」ゲル化タイマーによって決定した。

「エポキシド樹脂Ⅰ」は1,2-エポキシド含量51.6当量/kgの2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのジクリシジルエーテルを示す。

「エポキシド樹脂Ⅱ」は、1,2-エポキシド含量43当量/kgのビス(4-ヒドロキシシクロ

ヘキシル)メタンを示す。

「エポキシド樹脂Ⅲ」は、1,2-エポキシド含量65当量/kgのジクリシジルヘキサヒドロフタレートを示す。

実施例中用いたスルホキソニウム塩は以下の通りに調製した：

ジメチルフェナシルスルホキソニウムヘキサフルオロホスフェート

塩素ガス下で、テトラヒドロフラン中の0.4Mジメチルスルホキソニウムメチリド溶液300部に、ベンゾイルクロライド(114部)を10分間かけて滴加した。その混合物を、1.5時間攪拌し、もはやそれ以上沈殿が生じなくなるまで、塩化水素ガスを溶液中に吹込んだ。その沈殿を沪取し真空下で乾燥して、トリメチルスルホキソニウムクロライドの混じったジメチルフェナシルスルホキソニウムクロライドからなる白い粉末27.5部を得た。

得られた混合物(27.5部)を水150部に溶かし、これに水150部中にヘキサフルオロ磷酸カリウム40部が溶解している溶液を攪拌しながら加えた。30分後に沈殿した固体を沪取、水洗して真空下50°-60°Cで乾燥した。

その乾燥した固体の試料(6部)をアセトン20部で抽出した。アセトンを減圧蒸留で留去して実質的にトリメチルスルホキソニウム塩を含まない目的生成物ジメチルフェナシルスルホキソニウムヘキサフルオロホスフェート(式Ⅲ中、 $Ar=C_6H_5$ ,  $R^1=COCH_3$ ,  $R^2=R^3=CH_3$ ,  $MX_2^-=PF_6^-$ ,  $g=1$ )を融点161°-3°Cの淡黄色固体として得た。メタノールから再結晶して、融点171°Cの無色板状結晶を得た。NMR(アセトン-d<sub>6</sub>)4.15(s-6H), 6.10(s-2H), 7.95(m-5H); IR(KBrディスク)3020, 2960, 2920, 1675, 1590, 1350, 1310, 1230, 1190, 1035, 980及び840cm<sup>-1</sup>; UV(エタノール)入極大=254nm。

ジメチルフェナシルスルホキソニウムヘキサフルオロホスフェートは、前記の通りにベンゾイルクロライドをジメチルスルホキソニウムメチリド溶液に加えて、ヘキサフルオロ磷酸カリウム8.5部の溶解した溶液を攪拌しながら加えた。分離する白い固体を沪取、水洗、及びエタノールから再結晶すると目的生成物(式Ⅲにおいて、 $Ar=C_6H_5$ ,  $R^1=NHCOCH_3$ ,

$R^4=R^5=CH_3$ ,  $MX\bar{t}=PF_6^-$ ,  $g=1$ ), 融点  $141^\circ - 5^\circ C$  が 8 部得られた; NMR (アセトン- $d_6$ ) 4.17 (s-6H), 5.41 (s-2H), 7.1-7.6 (m-5H), 9.90 (s-1H); IR (KBr ティスク) 3310, 3030, 3015, 3000, 2960, 2880, 1665, 1600, 1560, 1490, 1440, 1340, 1240, 1030, 950, 840,  $760\text{cm}^{-1}$ ; UV (エタノール) 入極大 = 269 nm。アセトアニリノジメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロアルセネート

ヘキサフルオロホスフェートに代えて当量のヘキサフルオロヒ酸カリウムを用いて同様の方法で製造した。

アセトアニリノジメチルスルホキソニウム テトラフルオロボレート

当量のテトラフルオロ硼酸ナトリウムを代用することにより同様の方法で製造した。

p-メチルアセトアニリノジメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート

同様に製造したジメチル-N-(p-トリル)カルバモイルオキソスルホニウム イリド

$C_6H_5$ ,  $R^3=NHCOCOCH_3$ ,  $R^4=R^5=CH_3$ ,  $g=1$ ,  $MX\bar{t}=PF_6^-$ ), 融点  $161-5^\circ C$  を 60 部得た; NMR (アセトン- $d_6$ ) 4.17 (s-6H), 5.43 (s-2H), 7.3-7.8 (m-4H), 10.05 (s-1H); IR (KBr ティスク) 3260, 3040, 2980, 2930, 1660, 1540, 1490, 1400, 1320, 1240, 1090, 1040,  $840\text{cm}^{-1}$ ; UV (エタノール) 入極大 = 273 nm。

3,4-ジクロロアセトアニリノジメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロアルセネート

同様に製造したジメチル-N-(3,4-ジクロロフェニル)カルバモイルオキソスルホニウム イリド (56 部) を、0.5 M 塩酸 400 部と攪拌し、水 250 部中ヘキサフルオロヒ酸カリウム 4.6 部溶解した溶液を攪拌しながら加えた。30 分後に固体を採取、水洗、及びエタノールから再結晶した。これによって目的生成物 (式Ⅲ) において、 $Ar=3,4-C_6H_3C_6H_3$ ,  $R^3=NHCOCOCH_3$ ,  $R^4=R^5=CH_3$ ,  $g=1$ ,  $MX\bar{t}=AsF_6^-$ ) が得られた; NMR (アセトン- $d_6$ ) 4.22 (s-6H), 5.50 (s-2H), 7.50 (m-2H), 8.05 (m-1H), 10.50

(225 部) を 0.5 M 塩酸 200 部と攪拌し、これに水中にヘキサフルオロヒ酸カリウム 3.7 部溶解した溶液を攪拌しながら加えた。30 分後に沈殿物を採取、水洗、及び乾燥した: 目的生成物 (式Ⅲ) において、 $Ar=p-CH_3C_6H_4$ ,  $R^3=NHCOCOCH_3$ ,  $R^4=R^5=CH_3$ ,  $MX\bar{t}=PF_6^-$ ,  $g=1$ ), 融点  $131-3^\circ C$  を 60 部得た; NMR (アセトン- $d_6$ ) 4.17 (s-6H), 5.43 (s-2H), 7.3-7.8 (m-4H), 10.05 (s-1H);

IR (KBr ティスク) 3260, 3040, 2980, 2930, 1660, 1540, 1490, 1400, 1320, 1240, 1090, 1040,  $840\text{cm}^{-1}$ ; UV (エタノール) 入極大 = 273 nm。p-クロロアセトアニリノジメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート

同様に製造したジメチル-N-(p-クロロフェニル)カルバモイルオキソスルホニウム イリド (49 部) を、0.5 M 塩酸 400 部中に攪拌添加し、これに水中にヘキサフルオロヒ酸カリウム 3.7 部溶解した溶液を攪拌しながら加えた。30 分後に沈殿物を採取、水洗、及び乾燥した: 目的生成物 (式Ⅲ) において、 $Ar=p-$

(s-1H); IR (KBr ティスク) 3650, 3555, 3100, 3020, 2970, 2930, 2850, 1675, 1605, 1530, 1470, 1380, 1350, 1220, 1170, 1050,  $710\text{cm}^{-1}$ ; UV (エタノール) 入極大 = 275 nm。ベンゾイルカルバモイルジメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート

シゲ (Tauge) 等、「テトラヘドロン (Tetrahedron)」, 1973, 29, 1983) に記載されている方法で製造したジメチルスルホキソニウムベンゾイルカルバモイル メチリド (4.8 部) を、0.5 M 塩酸 50 部と攪拌し、これに水中にヘキサフルオロヒ酸カリウム 3.7 部溶解した溶液を加えた。白い固体を採取、水洗、及び真空下で乾燥すると目的生成物 (式Ⅲ) において、 $Ar=C_6H_5$ ,  $R^3=CONHCOCOCH_3$ ,  $R^4=R^5=CH_3$ ,  $g=1$ ,  $MX\bar{t}=PF_6^-$  7 部が得られた; NMR (アセトン- $d_6$ ) 4.19 (s-6H), 6.02 (s-6H), 6.02 (s-2H), 7.5-8.2 (m-5H), 9.95 (s-1H); IR (KBr ティスク) 3320, 1710, 1680, 1460, 1360, 1320, 1240, 1170, 1040,  $840\text{cm}^{-1}$ ; UV (エタ

メタノール) 入極大 = 274 nm。

本発明の組成物において用いられ得る他の芳香族スルホキソニウム塩は以下の通りに製造することができる:

ジメチルフェナシルスルホキソニウム ヘキサフルオロアンチモネート

ベンゾイル クロライド及びジメチルスルホキソニウムメチリドから製造したジメチルフェナシルスルホキソニウムクロライド及びトリメチルスルホキソニウム クロライドの混合物の試料(5部)を水50部に溶かしこれにヘキサフルオロアンチモン酸ナトリウム6.7部を攪拌しながら加えた。30分後沈殿固体を汎取、水洗、及び真空下で乾燥した。こうしてジメチルフェナシルスルホキソニウム ヘキサフルオロアンチモネート(式量において、 $Ar=C_6H_4$ ,  $R^3=COCH_3$ ,  $R^4=R^5=CH_3$ ,  $g=1$ ,  $MX\bar{t}=SbF_6^-$ )及びトリメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロアンチモネートの混合物8部を得た。前者はメタノールから再結晶することによって分離

できた。

1,4-ビス(1-オキソ-2-(ジメチルスルホキソニウム)エチル)ベンゼン ジヘキサフルオロアルセネート

塩素ガス下で、テトラヒドロフラン18部中に溶かしたテレフタロイル クロライド(85部)をテトラヒドロフラン中の0.4Mジメチルスルホキソニウム メチリド溶液300部に、30分かけて滴加した。その混合物を1.5時間攪拌した後、もはやそれ以上沈殿が生じなくなるまで、塩化水素ガスをこの溶液中に吹込んだ。その混合物をさらに1時間攪拌し、固体分を汎取し真空中で乾燥した。

この固体(5部)の試料を水50部と攪拌し、水100部中にヘキサフルオロヒ酸カリウム(1.5部)が溶解した溶液を加えた。その混合物を30分間攪拌した後、その固体を汎取してメタノールからの再結晶を数回くり返した。これによって実質的にトリメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロアルセネートを含まない目

的生成物(式量において、 $Ar=C_6H_4$ ,  $R^3=COCH_3$ ,  $R^4=R^5=CH_3$ ,  $g=2$ ,  $MX\bar{t}=AlF_6^-$ )淡黄色結晶、融点108°-90°Cを得た; NMR(アセトン- $d_6$ ) 4.20(s-12H), 6.30(s-4H), 8.32(s-4H); IR(KBrディスク) 3020, 2930, 1685, 1405, 1310, 1235, 1035, 980, 950, 及び 700cm<sup>-1</sup>; UV(エタノール) 入極大 = 311 nm。

1,4-ビス(1-オキソ-2-(ジメチルスルホキソニウム)エチル)ベンゼン ジヘキサフルオロアンチモネート

1,4-ビス(1-オキソ-2-(ジメチルスルホキソニウム)エチル)ベンゼン ジクロライド及びトリメチルスルホキソニウム クロライドの混合物の試料(5部)を、水100部中で攪拌し、この懸濁液にヘキサフルオロアンチモン酸カリウム18部を少しづつ加えた。さらに30分攪拌した後、こうして得られた1,4-ビス(1-オキソ-2-(ジメチルスルホキソニウム)エチル)ベンゼン ジヘキサフルオロアンチモネート(式量において、 $Ar=C_6H_4$ ,  $R^3=$

$COCH_3$ ,  $R^4=R^5=CH_3$ ,  $g=2$ ,  $MX\bar{t}=SbF_6^-$ ) 及びトリメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロアンチモネートの混合物を汎取及び真空下で乾燥した。目的塩は、メタノールから再結晶することによってトリメチルスルホキソニウム塩から分離できた。

ジフェニルフェナシルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート

ジフェニルスルホキソニウム フェナシリドは、タケバヤシ(Takebayashi)等により(「ケミストリイ レタース(Chemistry Letters)」, 1973, 809)に記載されているアセチルアセトン鋼の存在下でのα-ジアゾアセトフェノンと、ジフェニルスルホキシドの反応によって製造した。トルエン中のこのイリドの溶液中にもはやそれ以上沈殿が生じなくなるまで塩化水素ガスを通じた。この沈殿物を汎取し、真空下で乾燥、及び水に溶解した。等モル量のヘキサフルオロ構酸カリウム水溶液を加え、15分攪拌後、沈殿したジフェニルフェナシルスルホキソニウム

ム ヘキサフルオロホスフェート(式量において、 $A_r = C_6H_5$ ,  $R^3 = COCH_3$ ,  $R^4 = R^5 = C_6H_5$ ,  $g = 1$ ,  $MX\bar{t} = PF_6^-$ )を分取及び真空下で乾燥した。

2,4-ビス(ジメチルスルホキソニウムメチルカルバモイル)トルエンジヘキサフルオロホスフェート

ケーニッヒ(König)及びメッツガー(Metzger)(上記引用文中)の方法に従って、トルエン-2,4-ジ-イソシアネートと2モルのジメチルスルホキソニウムメチリドの反応によって製造したビス(ジメチルオキソスルフリーレンイリド)(36部)を、0.5M塩酸40部と攪拌した。水中に浴かしたヘキサフルオロ磷酸カリウム(37部)を加え、その混合物を15分攪拌した。固体を沪取し、水洗、及び真空下で乾燥した；目的生成物(式量において、 $A_r = 2.4 - C_6H_5 \cdot (CH_3)$ ,  $R^3 = NHCOCH_3$ ,  $R^4 = R^5 = CH_3$ ,  $g = 2$ ,  $MX\bar{t} = PF_6^-$ )5部を得た。

#### 実施例1

ジメチルフェナシルスルホキソニウムヘキサフルオロホスフェート(0.29)をアーブチロラクトン0.29と混ぜてペースト状にし、エポキシド樹脂1.59中に分散し、150°Cで30時間加熱した。その組成物はゲル化しなかった。

同じスルホキソニウム塩のより多量すなわち、0.459を、アーブチロラクトン0.99と混ぜてアゾビス(イソブチロニトリル)0.459の存在下で、エポキシド樹脂1.59と、100°Cで加熱した。18時間後に試験を終了した時、その組成物はまだなおゲル化していなかった。(アゾビス(イソブチロニトリル)は、前記WO/01723中に通した酸化剤としてあげられている。

さらに行つた3つの実験の各々は、同じスルホキソニウム塩0.459をアーブチロラクトン0.99およびエポキシド樹脂1.59と混ぜ、さらにこれをヨードソベンゼンジアセテート0.99、2,6-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン0.459、またはテトラシアノキノジメタン0.459

と混ぜ、その混合物を120°Cで加熱した。ゲル化時間は、各々、6分、4分、及び22分であった。

#### 実施例2

ジメチルフェナシルスルホキソニウムヘキサフルオロホスフェート(0.459)及びベンゾイルペルオキシド(0.459)またはクロルアニル(0.459)のどちらかをアーブチロラクトン0.99と混ぜペースト状にして、エポキシド樹脂1.59と160°Cで加熱した。ゲル化時間は、各々、1分及び11分であった。他の実験で、ベンゾイルペルオキシドを含む混合物の別の試料を100°Cで加熱した；ゲル化時間は18分であった。

#### 実施例3

アセトアニリノジメチルスルホキソニウムヘキサフルオロホスフェート(0.459)、アーブチロラクトン(0.99)、及びエポキシド樹脂1.59を120°Cで加熱した；その混合物は30時間加熱後実験をうち切った時にゲル化しなかつた。

た。2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン0.459をも含む混合物で同じ実験をくり返した；ゲル化時間は120°Cで4分であった。

#### 実施例4

p-メチルアセトアニリノジメチルスルホキソニウムヘキサフルオロホスフェート(0.39)をアーブチロラクトン0.39と混ぜ、さらにエポキシド樹脂1.59を混ぜて、その組成物を150°Cで30時間加熱した。その組成物はゲル化しなかった。別の実験で、同じスルホキソニウム塩0.249及びアーブチロラクトン0.489を、エポキシド樹脂1.59及び2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン0.249と併せて、160°Cで加熱した。その組成物は5分以内にゲル化した。

#### 実施例5

アセトアニリノジメチルスルホキソニウムヘキサフルオロアルセネート(0.459)及び2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン(0.459)を、アーブチロラクトン0.99とペース

ト状にし、エポキシド樹脂Ⅰ 158と120°Cで加熱した：その樹脂は5分間でゲル化した。キノンを除いて同じ実験をくり返した：2時間加熱後実験をうち切った時にゲル化はおこらなかつた。

## 実施例 6

以下の組成物を製造し、160°C（組成物「a」及び「b」）または120°C（組成物「c」及び「d」）で加熱した。

	重量(g)			
	a	b	c	d
3,4-ジクロロアセトアニリノジメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロアルセノート	0.45	0.45	0.45	0.45
アーブチロラクトン	0.45	0.9	0.9	0.9
クロルアニル	-	0.45	-	-
2,5-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン	-	-	0.45	-
ベンゾイル ベルオキシド	-	-	-	0.45
エポキシド樹脂Ⅰ	33	15	15	15
ゲル化時間 分	430	8	5	8

組成物「b」「c」及び「d」のゲル化時間は、それらの2つを160°Cにかけて120°Cで加熱した場合においても、組成物「a」（本発明外の生成物）のゲル化時間に比べてたいへん短縮されたことは、特に注目すべきものである。

## 実施例 7

以下の組成物を150°Cで加熱し、各々のゲル化時間を測定した：

	重量(g)	
	e	f
p-クロロアセトアニリノジメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート	0.5	0.5
アーブチロラクトン	0.6	0.6
ベンゾイル ベルオキシド	-	0.5
エポキシド樹脂Ⅰ	1.5	1.5
ゲル化時間 分	-	12

比較対照の組成物「e」は、40時間後に実験を終えた時にゲル化しなかつた。これに対して、本発明における組成物「f」においては酸化剤の促進効果が明らかに示された。

## 実施例 8

ベンゾイルカルバモイルジメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート(0.45g)をアーブチロラクトンでペースト状にし、エポキシド樹脂Ⅰ 158と混ぜ、120°Cで加熱した：30時間後に実験を打ち切った時にはゲル化は起こっていないかつた。2,5-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノンをも加えて同じ実験をくり返した：ゲル化時間は僅か12分であった。

## 実施例 9

アセトアニリノジメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート(0.9g)をアーブチロラクトン 0.9g中に溶かしエポキシド樹脂Ⅰ 158と混ぜた。その混合物を120°Cで加熱した。4時間加熱した時にのみ、軟質ゲルが形成した。ベンゾイル ベルオキシド 0.45gを加えた混合物で同じ実験をくり返した。ゲル化時間は30分であった。

## 実施例 10

エポキシド樹脂Ⅰ(158)を、アーブチロラク

トン 0.9g中に溶かしたアセトアニリノジメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート 0.9g及びベンゾイル ベルオキシド 0.9gと混ぜて、110°Cで加熱した。1時間後に軟質ゲルが生成した。

ベンゾイル ベルオキシドを除いて同じ実験をくり返したが、5時間の加熱後実験を止めた時にも混合物は粘度上昇さえ認められなかつた。

比較の目的で、エポキシド樹脂Ⅰ(158)を2,5-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン 0.45g、アーブチロラクトン 0.9g、及び脂肪族スルホキソニウム塩すなわちトリメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート 0.45gと混ぜて、120°Cで加熱した。2時間の加熱後実験を終えた時その混合物はゲル化しなかつた。

## 実施例 11

エポキシド樹脂Ⅰ 158、アセトアニリノジメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート 0.7g、及びクメン ヒドロベルオキシド 0.63gの混合物を120°Cで熱したところ、70

分間の加熱の後ゲル化した。比較の目的で、クメン ヒドロペルオキシドに代えて、無機酸化剤として過硫酸アンモニウムをアーブチロラクトン 0.98とペースト状にしたものを使って同じ実験をくり返したところ、その混合物は、120°C で3時間加熱後実験を打ち切ったときにはゲル化しなかった。さらに、比較の目的でクメンヒドロペルオキシドに代えて、他の無機酸化剤として過マンガン酸カリウム (0.5g) をアーブチロラクトン 0.98とペースト状にしたものを使用した実験において：混合物を120°C で3時間加熱後、ゲル化することなく実験を打ち切った。

## 実施例 1.2

エポキシド樹脂 [15g]、アーブチロラクトン 0.45g でペースト状にしたアセトアニリノジメチルスルホキソニウム テトラフルオロボレート 0.45g、及び 2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン 0.45g の混合物を120°C で熱したところ、5分でゲル化した。そのキノンを除いた類似の混合物を120°C で加熱した；その混

合物は4時間後においてゲル化しなかった。

## 特許出願人

チバーカイギー アクチエングゼルシャフト

## 代理人

等 優美 (ほか1名)

